

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-208746

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 F 20/14

識別記号

M L Y

庁内整理番号

8619-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-280235

(22) 出願日 平成7年(1995)10月27日

(31) 優先権主張番号 特願平6-265224

(32) 優先日 平6(1994)10月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 坂本 隆

愛媛県新居浜市徳間町5番1号 住友化学

工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 メタクリル酸メチル系重合体

(57) 【要約】

【課題】 一般的な分子量の指標である還元粘度が同じ値であっても、押出し特性や射出成形特性を左右する高剪断下の熔融流動性が高く、耐熱性、耐溶剤性及び機械的性質等の熔融流動性とは一見相反する諸性質が共に優れ、しかも熔融張力も優れたメタクリル系樹脂を提供する。

【解決手段】 メタクリル酸メチル単位を主成分とする重合体において、該重合体の重量平均分子量が8万~40万であり、Z平均分子量を用いて求められる分岐点間分子量が3万~100万であることを特徴とするメタクリル酸メチル系重合体である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタクリル酸メチル単位を主成分とする重合体において、該重合体の重量平均分子量が8万～40万であり、Z平均分子量を用いて求められる分岐点間分子量が3万～100万であることを特徴とするメタクリル酸メチル系重合体。

【請求項2】 分子量30万以上のものの重合体全体に対する重量比を重量%として表すとき、分子量30万以上のものが、その重合体の還元粘度が0.7 dl/g以下の時は、 $\{14 \times \text{該還元粘度値}(\%) - 6.8\} \sim \{14 \times \text{該還元粘度値}(\%) + 11.2\}$ 、還元粘度が0.7 dl/g以上の時は、 $\{40 \times \text{該還元粘度値}(\%) - 25\} \sim \{40 \times \text{該還元粘度値}(\%) - 7\}$ である分子量分布を有する請求項1に記載のメタクリル酸メチル系重合体。

【請求項3】 該重合体中の分岐が多官能性の構成単位により形成されている請求項1に記載の重合体。

【請求項4】 多官能性の構成単位がメタクリル酸メチルと共重合可能な多官能単量体、多官能連鎖移動剤および多官能重合開始剤から選ばれる少なくとも一種から生成したものである請求項3に記載の重合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メタクリル酸メチル系重合体に関するものである。なかでも、特定の分岐構造を有したメタクリル酸メチル系重合体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】メタクリル系重合体は、剛性があり、透明性に優れ、かつ耐候性にも優れることから、射出成形して、自動車のランプカバーやメーターカバー、眼鏡レンズ、導光体等の成形品や、さらに押し出し成形して看板や銘板等の押し出し板として広く使用されている。

【0003】射出成形や押し出し成形のごとく熔融流動化して成形するには、成形時に高い流動性を有し、かつ出来上がった成形品は、機械的強度、耐熱性、耐溶性などの諸性質に優れていることが望まれる。かかる要求に応える試みとして、重合体の分子量を低くし、流動性を高める方法が提案されている。また、重合体の分子量を低下させずに流動性を高める方法として、アクリル酸エステル等の共重合成分を付与する方法がある。また、重合体の耐溶性の高いアクリル樹脂として、特公昭58-455号公報、特公昭58-15490号公報、特公昭62-34046号公報等には、分子量分布のより広いアクリル樹脂が開示されている。

【0004】耐熱性の高いメタクリル系樹脂として、特開昭48-95491号公報には、メタクリル酸メチルと多官能性単量体との重合により得られるゲル分率15%以上の不溶融架橋重合体の粉末にメタクリル酸メチルを膨潤後、重合させて得られたアクリル樹脂について開示されてい

る。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】メタクリル系重合体の流動性を高めるために分子量を低くしたものは、分子量を小さくする程、耐溶性や機械的強度が低くなる。また、アクリル酸エステルのごとき共重合成分の付与は、該共重合成分が多い程、得られる樹脂のガラス転移温度の低下、即ち耐熱性の低下を招くこととなり、前記諸性質の改良という点においてはおのずと限界がある。

また、上記の提案の分子量分布の広い樹脂は、熔融流動性が低い。特開昭48-95491号公報に開示のアクリル樹脂は、架橋構造の重合体を含むことから、熔融流動性が低く、熔融させて成形加工するための材料には適さない。

【0006】本発明の目的は、一般的な分子量の指標である還元粘度が同じ値であっても、押出し特性や射出成形特性を左右する高剪断下の熔融流動性が高く、耐熱性、耐溶性及び機械的性質等の熔融流動性とは一見相反する諸性質が共に優れ、しかも熔融張力も優れたメタクリル系樹脂を提供することにある。この、そして他の目的及び効果は以下の記載より明かとなる。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、メタクリル酸メチル単位を主成分とする重合体において、該重合体の量平均分子量が8万～40万であり、Z平均分子量を用いて求められる分岐点間分子量が3万～100万であることを特徴とするメタクリル酸メチル系重合体に関するものである。以下、本発明を詳細に説明する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明において用いられるメタクリル酸メチルを主成分とする重合体とは、その構成単位としてメタクリル酸メチル単位を該重合体中に50重量%以上、好ましくは70重量%以上含有するものであり、メタクリル酸メチル単位を50重量%以上含有する限りその一部がメタクリル酸メチルと共重合可能な単官能の不飽和単量体単位で置き換えられたものであってもよい。本明細書においてはメタクリル酸メチル単位と単官能不飽和単位を併せて単に単官能性単位と表すことがあり、単官能性単位を形成する単量体を単に単官能性単量体と表すことがある。該共重合可能な単官能不飽和単量体単位は該重合体中に1重量%以上含まれていることが好ましく、更に好ましくは3重量%以上であり、3～20重量%の場合が特に好ましい。

【0009】また該重合体中には多官能性の構成単位が、後述する該重合体のZ平均分子量における分岐点間分子量を3万～100万とする量含有されるものである。基本的にはこの多官能性の構成単位により、詳しくはその端部より該重合体における分岐は形成されている。多官能性の構成単位の量は多官能性構成単位を形成する単量体によって決まり、該構成単位はほぼ供給された該単量体からなる。メタクリル酸メチルが50重量%

未満では、いわゆるポリメタクリル酸メチルの特性である透明性、機械的強度が発現しにくい。

【0010】該共重合可能な単官能不飽和単量体としては、例えば、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル類；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の二重結合を一個有する不飽和カルボン酸またはその酸無水物；アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸モノグリセロール、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸モノグリセロール等のヒドロキシ基含有の（メタ）アクリル酸エステル；アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等の（メタ）アクリロニトリル類；アリルグリシジルエーテル等のアリルエーテル類；ビニルグリシジルエーテル等のビニルエーテル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のビニルベンゼン類等を挙げることができる。

【0011】本発明のメタクリル酸メチル系重合体の重量平均分子量（ $M_w$ ）は8万～40万である。好ましくは、15万～30万である。 $M_w$ が8万未満だと該重合体の機械的強度や耐溶剤性が充分でない。また40万を越える場合には熔融流動性が低くなり成形性が低く好ましくない。

【0012】本発明のメタクリル酸メチル系重合体は、そのZ平均分子量（ $M_z$ ）を用いて求められる分岐点間分子量（ $M_z b$ ）が3万～100万のものであり、好ましくは4万～40万のものである。該 $M_z b$ が100万を越えると、該重合体の高剪断速度での流動性が低く、しかも耐溶剤性も低い。一方該 $M_z b$ が3万未満の場合には、機械的強度が劣ると共に成形品の外観にも劣る。

【0013】ここで $M_w$ 、 $M_z$ とは、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）と示差屈折率計により求められる値である。この求め方は、例えば1984年版、高分子学会編の「高分子特性解析」（共立出版）24頁～55頁に記載されている。分岐点間分子量とは、分岐構造を有する重合体において分岐点から次の分岐点までの分子量の平均値を意味し、Z平均分子量を用いて求められる。この分岐点間分子量（ $M_z b$ ）は、日本ゴム協会誌、第45巻、第2号、105～118頁「キャラクターゼーション」の記載に基づき、下記【数1】、【数2】式より算出される。

【0014】

【数1】  $\{[\eta_1] / [\eta_2]\}^{10/3} = \{(1 + Bz /$

$6)^{0.1} + 4Bz / 3\pi)^{-0.1}$

【0015】

【数2】  $M_z b = M_z / Bz$

【0016】上記【数1】において、 $[\eta_1]$ は、直鎖状メタクリル酸メチル重合体標準試料のGPC溶出時間に対する極限粘度と絶対分子量との積の関係を示す普遍較正曲線を用いて得られる測定対象の重合体の絶対分子量に対する極限粘度の関係を示す較正曲線において、分子量が $M_z$ 値に対応する極限粘度である。 $[\eta_2]$ は、直鎖状メタクリル酸メチル重合体標準試料の絶対分子量に対する極限粘度の関係を示す較正曲線において、測定対象の重合体と同じ分子量 $M_z$ 値に対応する極限粘度である。 $Bz$ は、Z平均分子量 $M_z$ における分岐点の数である。

【0017】本発明におけるメタクリル酸メチル系重合体の分子量分布としては、分子量30万以上のものの重合体全体に対する重量比を重量%として表すと、分子量30万以上のものが、その重合体の還元粘度が0.7 dl/g以下の時は、 $\{14 \times \text{該還元粘度値}(\%) - 6.8\} \sim \{14 \times \text{該還元粘度値}(\%) + 11.2\}$ 、還元粘度が0.7 dl/g以上の時は、 $\{40 \times \text{該還元粘度値}(\%) - 2.5\} \sim \{40 \times \text{該還元粘度値}(\%) - 7\}$ であることが好ましい。ただし本明細書においては特に別途規定しないかぎり、分子量は直鎖状メタクリル酸メチル重合体の分子量に較正した値を意味するものである。なお、本発明で表す還元粘度とは、その測定する重合体のクロロホルム中25℃において溶液濃度が1 g/dlの値である。

【0018】分子量30万以上の割合が上記の範囲の場合には、流動性と耐溶剤性及び機械的強度のバランスがより優れる。また本発明のメタクリル酸メチル系重合体の架橋度は、ゲル分率（全重合体重量に対するアセトン不溶部分の重量%）で表して通常、3%以下、好ましくは1%以下、更に好ましくはほぼ0%である。

【0019】本発明のメタクリル酸メチル系重合体は、前述の構成単位の単量体に、所定量の多官能性の構成単位となる成分、必要により更に連鎖移動剤及び／または重合開始剤を加えて重合することによって得られる。

【0020】多官能性の構成単位となる成分としては通常は、多官能性単量体をあげることができる。本明細書においては、多官能性単量体とは、その分子中に2個以上の二重結合を有し、かつメタクリル酸メチルと共重合可能な物をいう。多官能性の構成単位となる成分の量は、メタクリル酸メチル（および単官能性単量体）に対し、通常は0.02～0.3重量%である。

【0021】共重合可能な多官能単量体としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のエチレングリコールまた

はそのオリゴマーの2個以上の水酸基をアクリル酸またはメタクリル酸でエステル化したもの；ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート等の2価のアルコールの水酸基をアクリル酸またはメタクリル酸でエステル化したもの；トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールまたはこれら多価アルコール誘導体の2個以上の水酸基をアクリル酸またはメタクリル酸でエステル化したもの；ジビニルベンゼン等のアルケニル基を2個以上有するアリール化合物等が挙げられる。

【0022】連鎖移動剤としては、メタクリル酸メチルの重合に用いられる周知のものをを用いることができる。連鎖移動剤には、連鎖移動官能基を1つ有する単官能の連鎖移動剤および連鎖移動官能基を2つ以上有する多官能連鎖移動剤とがある。単官能連鎖移動剤としては、アルキルメルカプタン類、チオグリコール酸エステル類等が挙げられ、多官能連鎖移動剤としては、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール水酸基をチオグリコール酸または3-メルカプトプロピオン酸でエステル化したもの等が挙げられる。

【0023】多官能連鎖移動剤は多官能性構造単位を形成する単量体として働く場合があり、この場合多官能性単量体の一部または全部をこの多官能連鎖移動剤で置き換えることができる。

【0024】連鎖移動剤の量は該単官能単量体1モル当たり、通常は $5 \times 10^{-4}$ モル～ $5 \times 10^{-3}$ モルであり、共重合可能な多官能単量体の量は該単官能単量体1モル当たり、通常はその官能基数が $1 \times 10^{-1}$ ～（該連鎖移動剤（モル） $-2.5 \times 10^{-4}$ ）当量となる範囲である。

【0025】メタクリル酸メチル系重合体の重量平均分子量は、一般に主として用いる該多官能単量体の濃度、連鎖移動剤の濃度及びラジカル開始剤の濃度に支配される。重量平均分子量の調整は、該多官能単量体濃度が高い程重量平均分子量は大きくなり、逆に連鎖移動剤濃度が高い程小さくなることを考慮して、該多官能単量体の上記濃度範囲内及び連鎖移動剤の濃度の範囲内で適宜変更することで行う。

【0026】分岐点間分子量は、主として、該多官能単量体濃度によって調整出来る。該多官能単量体濃度が高い程、分岐点間分子量は小さくなる。また、連鎖移動剤については、多官能連鎖移動剤を用いた場合の方が同量の単官能連鎖移動剤を使用した場合に比べ分岐点間分子量は小さくなる傾向にある。分子量30万以上の割合は、多官能単量体の濃度が高い程多くなる。

【0027】重合開始剤は、ビニル単量体の重合反応に

用いられる周知のものをを使用することができる。該重合開始剤には1分子中に1対のラジカルを発生させる単官能重合開始剤及び2対以上のラジカルを発生させる多官能重合開始剤とがある。塊状重合法のように重合率45～60重量%で重合を終了する場合には、3官能以上の多官能重合開始剤を使用すると多官能単量体のみによる分岐に比べ、多官能単量体による未反応ビニル基の量を低減することができる。

【0028】例えば3官能開始剤としてはトリス（ $t$ -ブチルパーオキシ）トリアジン、4官能重合開始剤としては、2, 2-ビス（4, 4-ジ- $t$ -ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパンを挙げることができる。

【0029】重合開始剤の使用量は、重合方法に応じた周知の適量でよく、単量体または単量体混合物100重量部に対して通常、0.001～1重量部程度、好ましくは0.01～0.7重量部である。多官能重合開始剤は多官能性構造単位を形成する単量体として働く場合があり、この場合多官能性単量体の一部または全部をこの多官能重合開始剤で置き換えることができる。なお、重合開始剤の量が多い程、重量平均分子量が小さくなるのは、一般的なメタクリル酸メチル系重合体の場合と同様である。

【0030】本発明のメタクリル酸メチル系重合体を得る重合方法としては、工業的にアクリル樹脂を製造する周知の重合方法、例えば懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法等が適用出来る。懸濁重合法における反応条件としては例えば、反応温度は通常、60～90℃程度、反応時間は反応温度にもよるが例えば反応温度70～85℃程度であれば1～1.5時間程度でピークとなる。ピーク後さらに100～110℃程度に昇温し10～30分程度この範囲の温度を維持して反応を完結させる。また反応は、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性気体雰囲気下に行うことがゲル分率を低くするうえで好ましい。

【0031】本発明のメタクリル酸メチル系重合体は、必要に応じて離型剤、紫外線吸収剤、着色剤、酸化防止剤、熱安定剤、可塑剤等の一般的なアクリル樹脂に添加出来る各種剤を適宜添加出来る。更に本発明の効果を損ねない範囲内において、より高い耐衝撃性及び／または耐熱性のために本発明以外のアクリル系樹脂を混合してもよい。

【0032】

【発明の効果】本発明の重合体は、機械的性質、特に曲げ強度や引張り強度及び耐溶剤性、耐熱性等が優れ、かつ高せん断での熔融流動性が優れているので、重合体を各種成形体に適用する場合における成形体に要求される剛性、耐候性、耐溶剤性、透明性等の諸特性を維持しつつ、その成形、例えば射出成形する際、大型成形品や末端部で肉厚となっている成形品等に加工する際等の成形を容易に行う材料として広範囲に適用することがで

きる。また本発明の重合体は溶融時の伸長粘度が高く、押し出し成形する際のメルトダウンが起こりにいので、例えば異形押し出し成形にも適しており、また押し出ししてできた板の加熱成形における厚みの偏りが少ない材料としても適している。更にブロー成形や発泡材料にも適している。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、実施例中の評価は次のような方法を用いて行った。

(1) MFR: JIS K7210に準拠し、230℃、3.80kg荷重、10分で測定した(g/10分)。

(2) スパイラル流動長: 射出成形機(東芝機械(株)IS130F2-3AV)をシリンダー温度280℃、射出圧820kgf/cm<sup>2</sup>、射出速度155cm<sup>3</sup>/秒の条件で、40℃の厚さ2mm幅10mmの楕円型スパイラルフロー金型中に射出し、金型内の樹脂の到達距離を測定した(cm)。

(3) 耐溶剤性: 射出成形機(名機製作所製M40-SJ)とフィルムゲート付き平板用金型を用い150×150×3mmの平板を成形した。該平板を射出の流れに平行な方向に150×25×3mmの板を切り出した。

この切出し板を、80℃、6時間減圧下でアニールした。この板の短側面にセロハンテープを貼って試料片とした。片持ち梁法を適用し、試料片の一端を固定し、そこから6cm離れた所を支点とし、試料片の他端に荷重を加え、該支点上の試料片表面にイソプロピルアルコールを塗布し、塗布後クレイズが発生する時間が100秒となる荷重を応力で表した(kgf/cm<sup>2</sup>)。

(4) 曲げ強度: ASTM-D790に準拠して測定した(kgf/cm<sup>2</sup>)。

(5) 引張り強度: ASTM-D638に準拠して測定した(kgf/cm<sup>2</sup>)。

(6) 熱変形温度(HDT): ASTM-D648に準拠して測定した(℃)。

(7) 還元粘度( $\eta_{sp}/c$ ): JIS Z8803に準拠し、還元粘度は1g/dlの濃度での値であり、クロロホルム溶液、25℃で測定し求めた(dl/g)。

(8) 重量平均分子量(Mw)及びZ平均分子量(M

z): 示差屈折率計及び粘度計付きゲルパーミエーションクロマトグラフィー(ウオーターズ社製GPC150-CV)を用い、標準メタクリル酸メチル重合体の溶出時間に対する絶対分子量の関係を示す校正曲線から求めた。

(9) 分岐点間分子量(Mzb): 上記校正曲線および標準メタクリル酸メチル重合体の溶出時間に対する極限粘度の関係を示す校正曲線とから絶対分子量に対する極限粘度の関係を示す校正曲線を求め、この校正曲線を用いて分子量Mz値に対応する極限粘度( $\eta_{\infty}$ )を求めた。次に標準メタクリル酸メチル重合体の溶出時間に対する絶対分子量と極限粘度との積の関係を示す普遍校正曲線を用いて測定対象の重合体の絶対分子量に対する極限粘度の関係を示す校正曲線を求め、この校正曲線を用いて分子量Mz値に対応する極限粘度( $\eta_{\infty}$ )を求めた。 $[\eta_1]$ および $[\eta_2]$ を用いて前述の[数1]からBzを求め、次いで前述の[数2]からMzbを算出した。

【0034】実施例で用いた各種単量体、連鎖移動剤の略称は、以下の通り。

・EGDMA: エチレングリコールジメタクリレート  
・HDA: 1,6-ヘキサジオールジアクリレート  
・PETA: ペンタエリスリトールテトラアクリレート

【0035】実施例1

200リットルのSUS製オートクレーブにメタクリル酸メチル96重量部、アクリル酸メチル4重量部、EGDMA0.03重量部、ラウロイルパーオキサイド0.3重量部、n-ドデシルメルカプタン0.14重量部、イオン交換水200重量部、ポリメタクリル酸ナトリウム1重量部を入れて混合し、窒素雰囲気下で、加熱昇温して、80℃で重合を開始し、90分経過後さらに100℃で60分重合させた。重合後、洗浄、脱水、乾燥を行い、ビーズ状重合体を得た。得られた重合体を評価した。結果を表1に示す。

【0036】実施例2~5、比較例1~4

実施例1の単量体混合物中の連鎖移動剤の添加量及び多官能単量体の種類と添加量を表1及び表2で示す通りに変更した以外は、実施例1と同様に行った。得られた重合体も同様に評価した。結果を表1及び表2に示した。

【0037】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5
連鎖移動剤 重量部	0.14	0.51	0.51	0.41	0.35
(mol比) $\times 10^{-4}$	6.7	25.5	25.5	20.4	17.3
多官能単量体 種類	EGDMA	HDA	EGDMA	EGDMA	PETA
重量部	0.030	0.23	0.015	0.079	0.088
基mol比 $\times 10^{-4}$	3.0	20	1.5	8.0	10.0
重量平均分子量 $\times 10^3$	320	180	90	150	278
還元粘度 (dl/g)	1.60	0.73	0.47	0.71	0.88
$M_z$ の分岐点間分子量 $\times 10^3$	350	48	710	123	54
分子量30万以上(%) 実測値	40.5	14.8	0.6	7.4	23.4
上限	57.0	22.2	17.7	21.4	28.2
下限	39.0	4.2	-0.2	3.4	10.2
MFR (g/10m)	0.1	2.8	11.1	2.5	1.4
スパイラル流動長 (cm)	42.3	76.2	89.3	66.6	63.4
耐溶剤性 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	480	376	120	391	407
抗張力 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	727	695	680	714	688
曲げ強度 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	1240	1187	1180	1200	1180

【0038】

\* \* 【表2】

比較例	1	2	3	4
連鎖移動剤 重量部	0.27	1.1	0.82	0.32
(mol比) $\times 10^{-4}$	13.3	54.4	40.6	15.8
多官能単量体 種類	EGDMA	HDA	—	—
重量部	0.0009	0.35	—	—
基mol比 $\times 10^{-4}$	0.09	35.3	—	—
重量平均分子量 $\times 10^3$	168	247	72	151
還元粘度 (dl/g)	0.90	0.87	0.36	0.81
$M_z$ の分岐点間分子量 $\times 10^3$	1260	28	$\infty$	$\infty$
分子量30万以上(%) 実測値	10.4	28.2	2.4	5.8
上限	29.0	27.8	16.24	25.4
下限	11.0	9.8	-1.8	7.4
MFR (g/10m)	1.4	1.6	38	2.1
スパイラル流動長 (cm)	56.6	105	95	62.4
耐溶剤性 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	242	164	115	200
抗張力 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	707	410	340	700
曲げ強度 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	1210	660	425	1190

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第3部門第3区分  
【発行日】平成13年2月20日(2001.2.20)

【公開番号】特開平8-208746  
【公開日】平成8年8月13日(1996.8.13)  
【年通号数】公開特許公報8-2088  
【出願番号】特願平7-280235  
【国際特許分類第7版】  
C08F 20/14 MLY  
【F1】  
C08F 20/14 MLY

【手続補正書】  
【提出日】平成11年6月2日(1999.6.2)  
【手続補正1】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】特許請求の範囲  
【補正方法】変更  
【補正内容】  
【特許請求の範囲】

【請求項1】メタクリル酸メチル単位を主成分とする重合体において、該重合体の重量平均分子量が8万～40万であり、Z平均分子量を用いて求められる分岐点間分子量が3万～100万であることを特徴とするメタクリル酸メチル系重合体。

【請求項2】分子量30万以上のものの重合体全体に対する重量比を重量%として表すとき、分子量30万以上のものが、その重合体の還元粘度が0.7 dl/g以下の時は、 $\{14 \times \text{該還元粘度値}(\%) - 6.8\} \sim \{14$

$\times \text{該還元粘度値}(\%) + 11.2\}$ 、還元粘度が0.7 dl/g以上の時は、 $\{40 \times \text{該還元粘度値}(\%) - 25\} \sim \{40 \times \text{該還元粘度値}(\%) - 7\}$ である分子量分布を有する請求項1に記載のメタクリル酸メチル系重合体。

【請求項3】該重合体中の分岐が多官能性の構成単位により形成されている請求項1に記載の重合体。

【請求項4】多官能性の構成単位がメタクリル酸メチルと共重合可能な多官能性単量体、多官能連鎖移動剤および多官能重合開始剤から選ばれる少なくとも一種から生成したものである請求項3に記載の重合体。

【請求項5】請求項1記載のメタクリル酸メチル系重合体よりなる発泡材料。

【請求項6】請求項2記載のメタクリル酸メチル系重合体よりなる発泡材料。